



TJK/402

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARKS OFFICE

In re Application of: Otaki et al.

) VOLUME HOLOGRAM
) TRANSFER FOIL
)

Serial No.: 10/626,908

Filed: 07/25/2003

) Group Art Unit:
)
)

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Mail Stop:
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is the certified copy of the original Japanese foreign application for the above referenced application based on a direct national filing in the U.S. on July 25, 2003. This U.S. application claims the priority from Japanese application No: 2002-217432 filed on July 26, 2002 and meets the formality requirements set forth under 35 U.S.C. § 119.

Date: 8/20/03

Wildman, Harrold, Allen & Dixon
225 West Wacker Drive
Chicago, IL 60606
Ph. (312) 201-2000
Fax (312) 201-2555

Respectfully submitted,

By: 

Timothy J. Keefe, Reg. No. 35,567

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this paper is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450.

8/20/2003

Mindy Fitch



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 7 月 2 6 日
Date of Application:

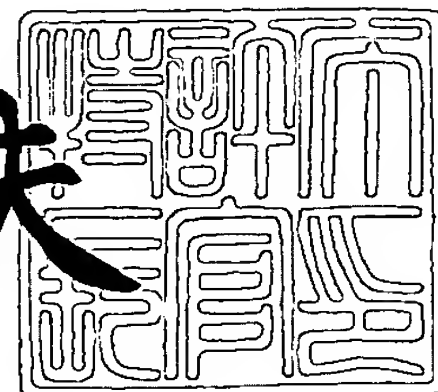
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 1 7 4 3 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 1 7 4 3 2]

出 願 人 大日本印刷株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P020457

【提出日】 平成14年 7月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 7/02
G03H 1/00
B42D 15/10

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 利根 哲也

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】

【識別番号】 100111659

【弁理士】

【氏名又は名称】 金山 聡

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013055

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808512

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 体積ホログラム転写箔、及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材、体積ホログラム層、熱接着層とが順次積層された体積ホログラム転写箔において、前記体積ホログラム層の 2 5℃における破断点伸度が 0. 5 ～ 1 5 %、及び 1 2 0℃における破断点伸度が 0. 5 ～ 3 0 %であり、かつ、前記熱接着層の 2 5℃における破断点伸度が 0. 5 ～ 1 5 %であることを特徴とする体積ホログラム転写箔。

【請求項 2】 基材、体積ホログラム層、熱接着層とが順次積層された体積ホログラム転写箔において、前記体積ホログラム層の 2 5℃における破断点伸度が 0. 5 ～ 1 5 %、及び 1 2 0℃における破断点伸度が 0. 5 ～ 3 0 %であり、かつ、前記熱接着層の 2 5℃における破断点伸度が 0. 5 ～ 1 5 %であり、該熱接着層が少なくとも熱接着性の合成樹脂と有機微粒子及び／又は無機微粒子からなることを特徴とする体積ホログラム転写箔。

【請求項 3】 上記微粒子の平均粒子径が 0. 0 1 ～ 2 0 μ m で、かつ、微粒子の含有量が熱接着性の合成樹脂 1 0 0 質量部に対して 2 0 ～ 2 0 0 質量部であることを特徴とする請求項 1 ～ 2 のいずれかに記載の体積ホログラム転写箔。

【請求項 4】 上記微粒子が、蛍光性微粒子であることを特徴とする請求項 1 ～ 2 のいずれかに記載の体積ホログラム転写箔。

【請求項 5】 上記有機微粒子が、熱可塑性からなり、かつ、ガラス転移温度が 1 2 0℃以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 2 のいずれかに記載の体積ホログラム転写箔。

【請求項 6】 上記有機微粒子が、樹脂ビーズ顔料であることを特徴とする請求項 1 ～ 2 のいずれかに記載の体積ホログラム転写箔。

【請求項 7】 基材と体積ホログラム層との間に、剥離層が設けられてなることを特徴とする請求項 1 ～ 2 記載の体積ホログラム転写箔。

【請求項 8】 体積ホログラム層を有する第 1 フィルム、及び熱接着層を有する第 2 フィルムを、それぞれ独立の工程によって別々に用意し、後の工程にお

いて用途に応じて、これらを組み合わせて積層することによって、請求項 1 ～ 2 に記載の体積ホログラム転写箔を得ることを特徴とする体積ホログラム転写箔の製造方法。

【請求項 9】 体積ホログラム形成層を有する第 1 フィルム、感熱性接着剤層を有する第 2 フィルム、及び剥離層を有する第 3 フィルムを、それぞれ独立の工程によって別々に用意し、前記第 1 フィルムのホログラム形成層にホログラム画像を形成したのち、第 2 フィルム及び第 3 フィルムを積層する工程を含むことを特徴とする請求項 7 記載の体積ホログラム転写箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ホログラム転写箔に関し、さらに詳しくは、良好な箔切れ性を有し、被転写体へ容易に転写することのできる体積ホログラム転写箔、及びその製造方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来技術】

従来、ホログラム転写箔のほとんどが、表面の凹凸からなる表面レリーフ型ホログラムを使用しており、また、その一般的な構成としては、基材、剥離層、表面レリーフ型ホログラム層、反射性薄膜層、感熱接着層が順次積層されている。該表面レリーフ型ホログラム転写箔は、箔切れ性が良好で、多くの用途に使用されている。ホログラム転写箔は、その熱転写（単に転写、ホットスタンプともいう）時に、基材以外の剥離層、ホログラム層、熱接着層などの層が加熱金型に沿って切れ、すなわち箔切れ性が良好で、確実にホログラムが被転写体に転写されることが必要である。一般的な表面レリーフ型のホログラム転写箔の箔切れ性は良い。

【0 0 0 3】

一方、体積型ホログラムに関して使用されている材料としては、銀塩材料、フォトポリマーなどがあるが、大量生産にはドライプロセスによる製造が可能であるフォトポリマーが一般的に使用されている。しかし、該フォトポリマーはホロ

グラムの屈折率変調値 (Δn) を促すために膜を低粘度とし、モノマー等を移動させる必要があり、塗膜自体の硬度は低くなる。このため、箔切れ性が悪くて、転写性が非常に不安定となって、体積型ホログラムの転写箔化は極めて困難である。

また、体積型ホログラムの材料自体を改良して材料硬度を向上させても、転写性を完全に改善するのは難しく、さらに、塗膜硬度を上げることにより屈折率変調が十分に行われず、ホログラムが暗くなることも懸念される。

さらに、予め転写する部分の、剥離層、ホログラム層、熱接着層などの層へスリットを入れておき、転写時には、加熱金型に沿ったスリット線から剥離させることで、箔切れ性を良くしたものが知られている。しかしながら、スリットを入れるためのスリット型、及びスリット工程を必要とするので、時間とコストがかかるという問題点がある。

本出願人は、ホログラム形成層を特定の破断点伸度を有する材料に限定した体積ホログラム転写箔を、特開 2 0 0 0 - 2 7 2 2 9 5 号公報で、開示している。しかしながら、熱接着層として柔軟な熱可塑性樹脂を用いることが多いため、体積ホログラム転写箔の全体としては、未だに箔切れ性が十分でなく、被転写体への転写性がよくないという欠点がある。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明はこのような問題点を解消するためになされたものである。その目的は、体積ホログラム層の材料自体を改良して材料硬度を向上させることは可能であるが、塗膜硬度を上げすぎることによるホログラム像の明るさが低下し、ホログラム像の明るさを保ったまま転写性を改善するのは困難である。そこで、熱接着層の破断点伸度を、ホログラム形成層の破断点伸度と同等又はそれ以下にすることで、体積ホログラム転写箔に良好な箔切れ性を持たせて、被転写体へ容易に転写することのできる体積ホログラム転写箔、及びその製造方法を提供することである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するために、請求項 1 の発明に係わる体積ホログラム転写箔は、基材、体積ホログラム層、熱接着層とが順次積層された体積ホログラム転写箔において、前記体積ホログラム層の 2 5℃における破断点伸度が 0. 5 ~ 1 5 %、及び 1 2 0℃における破断点伸度が 0. 5 ~ 3 0 %であり、かつ、前記熱接着層の 2 5℃における破断点伸度が 0. 5 ~ 1 5 %であるようにしたものである。本発明によれば、熱接着層の破断点伸度を、ホログラム形成層の破断点伸度と同等又はそれ以下にすることで、ホログラム像の明るさを保ったまま、良好な箔切れ性を持たせて、被転写体へ容易に転写することのできる転写性が改善された体積ホログラム転写箔が提供される。

請求項 2 の発明に係わる体積ホログラム転写箔は、基材、体積ホログラム層、熱接着層とが順次積層された体積ホログラム転写箔において、前記体積ホログラム層の 2 5℃における破断点伸度が 0. 5 ~ 1 5 %、及び 1 2 0℃における破断点伸度が 0. 5 ~ 3 0 %であり、かつ、前記熱接着層の 2 5℃における破断点伸度が 0. 5 ~ 1 5 %であり、該熱接着層が少なくとも熱接着性の合成樹脂と有機微粒子及び／又は無機微粒子からなるようにしたものである。本発明によれば、熱接着層へ有機微粒子及び／又は無機微粒子を含有させることで脆くし、ホログラム像の明るさを保ったまま、良好な箔切れ性を持たせて、被転写体へ容易に転写することのできる転写性が改善された体積ホログラム転写箔が提供される。

請求項 3 の発明に係わる体積ホログラム転写箔は、上記微粒子の平均粒子径が 0. 0 1 ~ 2 0 μ m で、かつ、微粒子の含有量が熱接着性の合成樹脂 1 0 0 質量部に対して 2 0 ~ 2 0 0 質量部であるように、請求項 4 の発明に係わる体積ホログラム転写箔は、上記微粒子が、蛍光性微粒子であるように、請求項 5 の発明に係わる体積ホログラム転写箔は、上記有機微粒子が、熱可塑性からなり、かつ、ガラス転移温度が 1 2 0℃以上であるように、請求項 6 の発明に係わる体積ホログラム転写箔は、上記有機微粒子が、樹脂ビーズ顔料であるようにしたものである。本発明によれば、良好な箔切れ性で、被転写体へ容易に転写することのでき、かつ、意匠性に優れた背景を有する体積ホログラム転写箔が提供される。

請求項 7 の発明に係わる体積ホログラム転写箔は、基材と体積ホログラム層と

の間に、剥離層が設けられてなるようにしたものである。本発明によれば、良好な箔切れ性と、良好な剥離性を有する体積ホログラム転写箔が提供される。

請求項 8 の発明に係わる体積ホログラム転写箔の製造方法は、体積ホログラム層を有する第 1 フィルム、及び熱接着層を有する第 2 フィルムを、それぞれ独立の工程によって別々に用意し、後の工程において用途に応じて、これらを組み合わせて積層するようにしたものである。本発明によれば、ドライプロセスによって行うことができ、溶剤を使用する必要がないので、簡易な設備で、温和な条件で積層することができるので、工程上有利な体積ホログラム転写箔の製造方法が提供される。

請求項 9 の発明に係わる体積ホログラム転写箔の製造方法は、体積ホログラム形成層を有する第 1 フィルム、感熱性接着剤層を有する第 2 フィルム、及び剥離層を有する第 3 フィルムを、それぞれ独立の工程によって別々に用意し、前記第 1 フィルムのホログラム形成層にホログラム画像を形成したのち、第 2 フィルム及び第 3 フィルムを積層する工程を含むようにしたものである。本発明によれば、良好な箔切れ性と良好な剥離性とを有する体積ホログラム転写箔を、ドライプロセスによって行うことができ、溶剤を使用する必要がないので、簡易な設備で、温和な条件で積層することができるので、工程上有利な体積ホログラム転写箔の製造方法が提供される。

【 0 0 0 6 】

【発明の実施の形態】

本発明の実施態様について、図面を参照して詳細に説明する。

図 1 は、本発明の 1 実施例を示す転写箔の断面図である。

図 2 は、本発明の他の 1 実施例を示す転写箔の断面図である。

(層の構成) 図 1 に示す本発明のホログラム転写箔は、基本形態を示すもので、基材 1 1、体積ホログラム層 1 5、必要に応じてプライマ層 1 8、熱接着層 1 7 (ヒートシール層ともいう) が順次積層されている。図 2 に示す本発明のホログラム転写箔は、より転写適性を改良したホログラム転写箔であり、基材 1 1 とホログラム層 1 5 との間に、剥離層 1 9 が積層されている。

また、本発明の体積ホログラム転写箔では、図 2 に示すように、基材 1 1 とホ

ログラム形成層 1 5 の間に剥離層 1 9 を設けると、熱転写時に基材 1 1 との剥離性がさらに安定して好ましい。また、剥離層 1 9 と体積ホログラム層 1 5 の密着性高めるためにプライマ層を設けてもよい。

【 0 0 0 7 】

従来の体積ホログラム転写箔は、体積ホログラム層として柔軟性な材料を用いねばならず、また、鮮明なホログラム像を得るために層厚を大きくする必要があり、箔切れが悪くて転写性が非常に不安定である。体積ホログラム層の材料自体を改良して材料硬度を向上させることは可能であるが、塗膜硬度を上げ過ぎるとホログラム像の明るさが低下し、ホログラム像の明るさを保ったまま転写性を改善するのは困難である。また、本出願人は、ホログラム層を特定の破断点伸度を有する材料に限定した体積ホログラム転写箔を特開 2 0 0 0 - 2 7 2 2 9 5 号公報で既に開示している。しかしながら、熱接着層が柔軟な熱可塑性樹脂を用いているので、体積ホログラム転写箔の全体としては、未だに箔切れ性が十分でなく、被転写体への転写性がよくなかった。

【 0 0 0 8 】

(発明のポイント) そこで、本発明者は、特開 2 0 0 0 - 2 7 2 2 9 5 号公報の開示発明をさらに研究の結果、体積ホログラム層に加えて、接着層などの他部材にも特定の破断点伸度、添加するフィラーを限定することで、箔切れ性が改良されて、被転写体への転写性がよくなることを、見出して本発明に至った。

転写箔層中の熱接着層、保護層 (OP 層ともいう) などの他部材にも、脆性材料を選択する必要がある。しかし、低温で熱可塑性を有する材料を用いねばならない熱接着層に関しては、フィラーを添加することで脆性を向上させ、転写時の箔切れを補助し良化させることができる。脆性の基準として、機械強度の 1 つである破断伸度を用いた。

【 0 0 0 9 】

(破断点伸度の限定) 体積ホログラム層 1 5 の、2 5 ℃における破断点伸度が 0 . 5 ~ 1 5 %、及び 1 2 0 ℃での破断点伸度が 0 . 5 ~ 3 0 % とし、かつ、熱接着層 1 7 の、2 5 ℃における破断点伸度が 0 . 5 ~ 1 5 % とすることで堆積ホログラム転写箔の箔切れが良好となる。体積ホログラム層 1 5 と熱接着層 1 7 の

いずれか一方では効果が不十分である。

(フィラーの限定) また、熱接着層 1 7 の破断点伸度を限定するために添加するフィラーとして、有機微粒子及び／又は無機微粒子が適用できる。

また、該微粒子の平均粒子径が 0 . 0 1 ~ 2 0 μ m で、かつ、微粒子の含有量が熱接着性の合成樹脂 1 0 0 質量部に対して 2 0 ~ 2 0 0 質量部が好ましい。さらに、有機微粒子の場合にはガラス転移温度が 1 2 0 $^{\circ}$ C 以上の熱可塑性樹脂が好ましい。さらにまた、微粒子が、蛍光性微粒子、樹脂ビーズ顔料を使用することで、背面が着色されたホログラム転写箔を提供でき、さらに、蛍光性微粒子を添加した場合には偽造防止効果も向上する。

【 0 0 1 0 】

(基材) 次に、本発明のホログラム転写箔を構成する基材および各層を形成する材料について説明する。基材 1 1 としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート (P E T) フィルム、ポリ塩化ビニル (P V C) フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、セロハンフィルム、アセテートフィルム、ナイロンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリアミドフィルム、ポリアミドイミドフィルム、エチレンービニルアルコール共重合体フィルム、ポリメチルメタクリレート (P M M A) フィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトン (P E E K) フィルム等が例示され、厚みとしては、通常、 5 ~ 2 0 0 μ m 程度、好ましくは 1 0 ~ 1 0 0 μ m である。

【 0 0 1 1 】

(体積ホログラム層の材料) 一般に、ホログラム形成用材料としては、銀塩材料、重クロム酸ゼラチン乳剤、光重合性樹脂、光架橋性樹脂等の公知の体積ホログラム記録材料があげられるが、本発明の体積ホログラム層 1 5 とするホログラム形成用感光材料としては、生産の効率上、次の (1) 、 (2) の感光材料が好適である。

(1) バインダ樹脂、光重合可能な化合物、光重合開始剤及び増感色素からなる感光材料。

(2) カチオン重合性化合物、ラジカル重合性化合物、特定波長の光に感光して

ラジカル重合性化合物を重合させる光ラジカル重合開始剤系、及び上記特定波長の光に対しては低感光性であり、別の波長の光に感光してカチオン重合性化合物を重合させる光カチオン重合開始剤系からなる感光材料。

【0012】

(1) の感光材料におけるバインダー樹脂としては、ポリ(メタ)アクリル酸エステル又はその部分加水分解物、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物、また、アクリル酸、アクリル酸エステルなどの共重合可能なモノマー群の少なくとも1つを重合性分とする共重合体など、又はそれらの混合物が用いられ、また、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ポリクロロプレン、ポリビニルアルコール、又はポリビニルアルコールの部分アセタール化物であるポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等、またはそれらの混合物があげられる。記録されたホログラムを安定化するために、加熱してモノマーを移動させる工程がある。このためには、バインダー樹脂は、ガラス転移温度が比較的低く、モノマー移動が容易に移動できるものが好ましい。

【0013】

光重合可能な化合物としては、後述するような、1分子中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する光重合、光架橋可能なモノマー、オリゴマー、プレポリマー、及び、それらの混合物が適用でき、例えば、不飽和カルボン酸、及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド結合物があげられる。

【0014】

不飽和カルボン酸のモノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸などがあり、また、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテ

ル、トリメチロールエタントリアクリレートなどがある。

【0015】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレートなどがある。イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネートなどがある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレエート、トリエチレングリコールジマレエート、ペンタエリスリトールジマレエート、ソルビトールテトラマレエート等がある。

【0016】

ハロゲン化不飽和カルボン酸としては、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルメタクリレート等がある。また、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド等が挙げられる。

【0017】

開始剤系における光重合開始剤としては、1,3-ジ(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラキス(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン、N-フェニルグリシン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)s-トリアジン、3-フェニル-5-イソオキサゾロン、2-メルカプトベンズイミダゾール、また、イミダゾール二量体類等が例示され

る。光重合開始剤は、記録されたホログラムの安定化の観点から、ホログラム記録後に分解処理されるのが好ましい。例えば、有機過酸化物系にあっては、紫外線照射することにより、容易に分解されるので好ましい。

【0 0 1 8】

増感色素としては、3 5 0 ~ 6 0 0 nm に吸収光を有するチオピリリウム塩系色素、メロシアニン系色素、キノリン系色素、スチリルキノリン系色素、ケトクマリン系色素、チオキサントレン系色素、キサントレン系色素、オキソノール系色素、シアニン染料、ローダミン染料、チオピリリウム塩系色素、ピリリウムイオン系色素、ジフェニルヨードニウムイオン系色素等が例示される。なお、3 5 0 nm 以下、または 6 0 0 nm 以上の波長領域に、吸収光を有する増感色素があってもいい。

【0 0 1 9】

バインダ樹脂、光重合可能な化合物、光重合開始剤及び増感色素とからなる、体積ホログラム形成用材料の配合比は次のとおりである。光重合可能な化合物はバインダー樹脂 1 0 0 質量部に対して 1 0 質量部 ~ 1 0 0 0 質量部、好ましくは 1 0 質量部 ~ 1 0 0 質量部の割合で使用される。光重合開始剤はバインダー樹脂 1 0 0 質量部に対して 1 質量部 ~ 1 0 質量部、好ましくは 5 質量部 ~ 1 0 質量部の割合で使用される。増感色素はバインダー樹脂 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 1 質量部 ~ 1 質量部、好ましくは 0 . 0 1 質量部 ~ 0 . 5 質量部の割合で使用される。その他、体積ホログラム形成用材料の成分としては、例えば、可塑剤、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール及び各種の非イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、陰イオン系界面活性剤があげられる。

【0 0 2 0】

(1) の感光材料は、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、キシレン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、酢酸エチルイソプロパノールなどの単独または混合溶剤を使用し、固形分 1 5 % ~ 2 5 % 程度の塗布液とする。該塗布液を使用し、支持体フィルムが枚葉（1 枚毎のシート）の状態に塗布するのであれば、バーコート、スピンコート、又はディッピング等により、支持体フィルムがロール状の長尺の状態に塗布するのであれば、グ

ラビアコート、ロールコート、ダイコート、又はコンマコート等により塗布し、乾燥及び／又は必要に応じて硬化させる。このようにして得られる体積ホログラム形成用材料の厚みは、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $5\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ であり、必要に応じて保護フィルムが貼着する。該保護フィルムとしては、厚さ $10\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 程度のポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルムなどの透明性が高く、平滑性が高い樹脂フィルムをゴムローラー等で貼り合わせるとよい。また、感光性材料として、例えば、デュポン社製の市販品「オムニデックス 8 0 1」などを使用してもよい。

【 0 0 2 1 】

(1) の感光材料は、2 光束のレーザ光を使用して記録する。該レーザ光としては、例えば、可視領域であるヘリウム－ネオンレーザにおける $633\ \text{nm}$ の波長光、アルゴンレーザにおける $514.5\ \text{nm}$ 、 $488\ \text{nm}$ 、 $457.9\ \text{nm}$ の波長光、また、クリプトンレーザにおける $647.1\ \text{nm}$ 、 $568.2\ \text{nm}$ 、 $520.8\ \text{nm}$ の波長光、さらに、クリプトンレーザ ($1.5\ \text{W}$) における $337.5\ \text{nm}$ 、 $350.7\ \text{nm}$ 、 $356.4\ \text{nm}$ の波長光、また、アルゴンレーザ ($40\ \text{mW}$) における $351.1\ \text{nm}$ 、 $368.8\ \text{nm}$ の波長光、またネオンレーザ ($50\ \text{mW}$) における $332.4\ \text{nm}$ の波長光、カドミウムレーザ ($15\ \text{mW}$) における $325.0\ \text{nm}$ の波長光などが適用できる。

【 0 0 2 2 】

このうちの一波長を取り出して、光重合開始剤を励起可能とする波長を使用して干渉縞を記録するか、物体光と参照光との干渉光を記録するか、あるいは、保護フィルムを剥がしてから、体積ホログラム形成用材料に直接、体積ホログラムの原版を密着し、体積ホログラム形成用材料の支持体フィルム側からレーザを入射し、原版からの反射光と入射した光の干渉縞を記録し、体積ホログラムの情報を記録される単色ホログラム、カラーホログラムである。その後、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光源から、 $0.1 \sim 10,000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 、好ましくは、 $10 \sim 1,000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 、の紫外線照射により光重合開始剤を分解する工程、及び加熱処理、例えば、 120°C で120分の加熱により、光重合可能な化合物を拡散移動させ

る工程を順次経て、安定な体積ホログラムとする。

【 0 0 2 3 】

次に、(2) の体積ホログラム記録用感光材料は、室温で液状であるカチオン重合性化合物、ラジカル重合性化合物、特定の波長の光に感光してラジカル重合性化合物を重合させる光ラジカル重合開始剤系、及び上記特定の波長の光に対しては低感光性であり、別の光に感光してカチオン重合性化合物を重合させる光カチオン重合開始剤系からなる。

【 0 0 2 4 】

この感光材料は、支持体上に塗布された後に、光ラジカル重合開始剤系が感光するレーザ光などの光を照射し、次いで、光カチオン重合開始剤系が感光する上記レーザ光とは別の波長の光を照射することによって、ホログラム記録される。レーザ光などの光を照射（以下、第1露光という）によって、ラジカル重合性化合物を重合させた後に、カチオン重合性化合物は、その次に行う全面露光（以下、後露光という）によって、組成物中の化合物を重合させた後に、光カチオン重合開始剤系を分解させて発生するブレンステッド酸あるいはルイス酸によってカチオン重合するものである。

【 0 0 2 5 】

カチオン重合性化合物としては、ラジカル重合性化合物の重合が終始比較的低粘度の組成物中で行われるように、室温で液状のものが用いられる。該カチオン重合性化合物としては、ジグリセロールジエーテル、ペンタエリスリトールポリジグリシジルエーテル、1, 4 - ビス (2, 3 - エポキシプロポキシ - フルオロイソプロピル) シクロヘキサン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサンジオールグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテルなどがある。

【 0 0 2 6 】

また、ラジカル重合性化合物としては、分子中に少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有するものが好ましい。また、ラジカル重合性化合物の平均屈折率は、上記カチオン重合性化合物のそれよりも大きく、好ましくは0.02大きいとよく、小さいと屈折率変調が不十分となり好ましくない。ラジカル重合性

化合物としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、2-ブロモスチレン、フェニルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2,3-ナフタレンジカルボン酸（アクリロキシエチル）モノエステル、メチルフェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチルアクリレート、 β -アクリロキシエチルヒドロゲンフタレートなどがある。

【0027】

光ラジカル重合開始剤系は、ホログラム作製のための第1露光によって、活性ラジカルを生成し、該活性ラジカルがラジカル重合性化合物を重合させる開始剤系であればよく、また、一般に光を吸収する成分である増感剤と活性ラジカル発生化合物や酸発生化合物を組み合わせて用いてもよい。ラジカル重合開始剤系における増感剤は、可視レーザ光を吸収するために色素のような有色化合物が用いられる場合が多いが、無色透明ホログラムとする場合にはシアニン系色素が好ましい。シアニン系色素は一般に光によって分解しやすいため、本発明における後露光、または室内光や太陽光の下に数時間から数日放置することにより、ホログラム中の色素が分解されて、可視域に吸収を持たなくなり、無色透明なホログラムが得られる。

【0028】

シアニン系色素の具体例としては、アンヒドロ-3,3'-ジカルボキシメチル-9-エチル-2,2'-チアカルボシアニンベタイン、アンヒドロ-3-カルボキシメチル-3',9'-ジエチル-2,2'-チアカルボシアニンベタイン、3,3',9-トリエチル-2,2'-チアカルボシアニン・ヨウ素塩、3,9-ジエチル-3'-カルボキシメチル-2,2'-チアカルボシアニン・ヨウ素塩、3,3',9-トリエチル-2,2'-(4,5,4',5'-ジベンゾ)チアカルボシアニン・ヨウ素塩、2-[3-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリデン)-1-プロペニル]-6-[2-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリデン)エチリデンイミノ]-3-エチル-1,3,5-チアジアゾリウム・ヨウ素塩、2-[3-アリル-4-オキソ-5-(3-n-プロピル-5,6-ジメチル-2-ベンゾチアゾリリデン)-エチリデン-2-チアゾリニリデン]メチル]3-エチル-4,5-ジフェニルチアゾリニウム・ヨウ素塩、1,1',

3, 3, 3', 3' -ヘキサメチル-2, 2' -インドトリカルボシアニン・ヨウ素塩、3, 3' -ジエチル-2, 2' -チアトリカルボシアニン・過塩素酸塩、アンヒドロ-1-エチル-4-メトキシ-3' -カルボキシメチル-5' -クロロ-2, 2' -キノチアシアニンベタイン、アンヒドロ-5, 5' -ジフェニル-9-エチル-3, 3' -ジスルホプロピルオキサカルボシアニンヒドロキシド・トリエチルアミン塩などが挙げられ、これらの1種以上を使用してよい。

【0029】

シアニン系色素と組み合わせて用いてもよい活性ラジカル発生化合物としては、ジアリールヨードニウム塩類、あるいは2, 4, 6-置換-1, 3, 5-トリアジン類が挙げられる。高い感光性が必要なときは、ジアリールヨードニウム塩類の使用が特に好ましい。上記ジアリールヨードニウム塩類の具体例としては、ジフェニルヨードニウム、4, 4' -ジクロロジフェニルヨードニウム、4, 4' -ジメトキシジフェニルヨードニウム、4, 4' -ジターシャリーブチルジフェニルヨードニウム、3, 3' -ジニトロジフェニルヨードニウムなどのクロリド、ブロミド、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネート、トリフルオロメタンスルホン酸塩、9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸塩などが例示される。又2, 4, 6-置換-1, 3, 5-トリアジン類の具体例としては、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス(トリクロロメチル)-6-(p-メトキシフェニルビニル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4'-メトキシ-1'-ナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジンなどが例示される。

【0030】

光カチオン重合性開始剤系は、第1露光に対しては低感光性で、第1露光とは異なる波長の光を照射する後露光に感光してブレンステッド酸あるいはルイス酸を発生し、カチオン重合性化合物を重合させるような開始剤系とするとよく、第1露光の間はカチオン重合性化合物を重合させないものが特に好ましい。光カチ

オン重合開始剤系としては、例えば、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類、鉄アレン錯体類などがある。ジアリールヨードニウム塩類で好ましいものとしては、光ラジカル重合開始剤系で示したルヨードニウムのテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネートなどがある。トリアリールスルホニウム塩類で、で好ましいものとしては、トリフェニルスルホニウム、4 - ターシャリーブチルトリフェニルスルホニウムなどがある。

【 0 0 3 1 】

感光性組成物には、必要に応じてバインダ樹脂、熱重合防止剤、シランカップリング剤、可塑剤、着色料、などを併用してもよい。バインダ樹脂は、ホログラム形成前の組成物の成膜性、膜厚の均一性を改善する場合や、レーザ光などの光の照射による重合で形成された干渉縞を後露光までの間、安定に存在させるために使用される。バインダ樹脂は、カチオン重合性化合物やラジカル重合性化合物と相溶性のよいものであればよく、例えば、塩素化ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレートと他の（メタ）アクリル酸アルキルエステルの共重合体、塩化ビニルとアクリロニトリルの共重合体、ポリ酢酸ビニルなどがある。バインダ樹脂は、その側鎖又は主鎖にカチオン重合性基などの反応性を有していてもよい。

【 0 0 3 2 】

感光性組成物の組成において、組成物全質量に対してカチオン重合性化合物は 2 ～ 7 0 質量%、好ましくは 1 0 ～ 5 0 質量%、ラジカル重合性化合物は 3 0 ～ 9 0 質量%、好ましくは 4 0 ～ 7 0 質量%、光ラジカル重合開始剤系は 0 . 3 ～ 8 質量%、好ましくは 1 ～ 5 質量%、光カチオン重合開始剤系は 0 . 3 ～ 8 質量%、好ましくは 1 ～ 5 質量%程度である。感光性組成物は、必須成分及び任意成分をそのまま、もしくは必要に応じて、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、酢酸エチルなどのエステル系溶媒、トルエンなどの芳香族系溶媒、メチルセロソルブなどのセロソルブ系溶媒、メタノールなどのアルコール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロフルムなどのハロゲン系溶媒と配合して、冷暗所にて、例えば、高速攪拌機を使用して

混合して調整する。

【 0 0 3 3 】

感光性組成物からなる記録層は、上記感光性組成物を（１）の感光材料と同様な塗布法で塗布し乾燥して形成することができる。塗布量は、適宜選択されるが、例えば、乾燥後の膜厚が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

【 0 0 3 4 】

（２）の感光材料による記録層は、通常ホログラフィー露光装置によって、例えば、波長 $300 \sim 1200 \text{ nm}$ のレーザ光を使用して、ラジカル重合性化合物を重合させて、その内部に干渉縞が記録される。この段階で、記録された干渉縞による回折光が得られホログラムが形成されるが、未反応のまま残っているカチオン重合性化合物を更に重合させるために、後露光として光カチオン重合開始剤系の感光する波長 $200 \sim 700 \text{ nm}$ の光を全面照射して、ホログラムを形成するとよい。なお、後露光の前に熱や赤外線で処理することで回折効率、回折光のピーク波長、半値幅などを変化させることもできる。

【 0 0 3 5 】

上記のホログラム形成材料から形成されるホログラム形成層は、いずれも、転写時の箔切れが容易且つ良好であるためには、硬化後のホログラム形成材料（ホログラム形成層）の 25°C における破断点伸度が $0.5 \sim 15\%$ 、および 120°C での破断点伸度が $0.5 \sim 30\%$ であることが必要である。この範囲を外れる場合には箔切れは不十分となり、ホログラムの転写が困難となる。好ましい破断点伸度は、それぞれ $1 \sim 10\%$ および $1 \sim 20\%$ である。

【 0 0 3 6 】

さらに本発明の体積ホログラムの場合には、ホログラム層 15 のガラス転移点が 80°C 程度であることが好ましい。従って、破断点伸度を上記の範囲とするためには、ホログラム形成材料を選択し、選択された該材料の硬化条件等を予め予備実験で決定することが必要である。

【 0 0 3 7 】

（熱接着層）熱接着層（ヒートシール層）17としては、少なくとも熱接着性の合成樹脂とフィラーからなる。熱接着性の合成樹脂としては、例えば、エチレ

ン-酢酸ビニル共重合樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、エチレン-イソブチルアクリレート共重合樹脂、ブチラール樹脂、ポリ酢酸ビニルおよびその共重合体樹脂、アイオノマー樹脂、酸変性ポリオレフィン系樹脂、アクリル系・メタクリル系などの（メタ）アクリル系樹脂、アクリル酸エステル系樹脂、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体、ポリメチルメタクリレート系樹脂、セルロース系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリプロピレン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニル系樹脂、マレイン酸樹脂、アルキッド樹脂、ポリエチレンオキサイド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、メラミン-アルキッド樹脂、シリコン樹脂、ゴム系樹脂、SBS、SIS、SEBS、SEPS等の熱可塑性樹脂があげられる。これらの樹脂を単独又は複数を組み合わせてもよい。好ましくは、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂（EVA）からなり、酢酸ビニル含量が25%以上であり、180℃以下の温度下でヒートシールが可能な組成物である。さらにまた、必要に応じて、分散剤、充填剤、可塑剤、帯電防止剤などの添加剤を適宜加えても良い。帯電防止剤としては、非イオン系界面活性剤、陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤などや、ポリアミドやアクリル酸誘導体などが適用できる。また、熱接着層は着色されていてもよい。

【0038】

（フィラー）フィラーとしては、有機微粒子及び／又は無機微粒子が適用できる。無機微粒子としては、例えば、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、クレー、カオリン、タルク、シリカ、ガラス、珪藻土、雲母粉、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム、二硫化モリブデンなどが適用できる。有機微粒子としては、ガラス転移温度が120℃以上の熱可塑性樹脂が好ましく、例えば、WAX、ポリエチレン、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、メタアクリル系樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリスチレン、スチレン及び／又は α -メチルスチレンと他の単量体（例えば、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、メタクリル酸メチル、ブタ

ジエン、アクリロニトリル等) との共重合体 (例えば、A S 樹脂、A B S 樹脂、M B S 樹脂、耐熱 A B S 樹脂等) などの微粒子が適用できる。

【 0 0 3 9 】

また、フィラーの粒子径は、平均粒子径で 0 . 0 0 1 ~ 3 0 μ m 程度、好ましくは 0 . 0 1 ~ 2 0 μ m 程度の範囲である。この範囲未満では箔切れ性が悪く、これを超えると分散性が悪く、また平滑性が損なわれホログラム画像に悪影響がでる。さらに、フィラーの含有量としては、熱接着性の合成樹脂 1 0 0 質量部に対して 1 0 ~ 5 0 0 質量部程度、好ましくは 2 0 ~ 2 0 0 質量部範囲である。この範囲未満では箔切れ性が悪く、これを超えると分散性が悪く、脆性にムラが生じて箔切れ性が不安定となる。さらに、被着体との接着力の低下がおこる可能性がある。微粒子の形状としては、特に限定されるものではなく、球状、直方状、板状、鱗片状、針状など、また中空体であってもよい。

【 0 0 4 0 】

また、フィラーとして有機微粒子を用いると、後述する熱接着層 1 7 のバインダ (熱接着性の合成樹脂) との屈折率が比較的近く、熱接着層に透明性を持たせることができる。また、無機顔料を取り込んだ材料を使用することで着色させることができる。さらにまた、無機微粒子と比較して粒子表面の官能基を制御することで膜脆性を容易に改善できる。フィラーとして蛍光微粒子、樹脂ビーズ顔料を用いると、背面が着色されたホログラム転写箔を提供でき、さらに、蛍光性微粒子を添加した場合には偽造防止効果も向上する。

【 0 0 4 1 】

(蛍光微粒子) 蛍光微粒子としては、例えば、酸化亜鉛 (Z n O) と酸化珪素 (S i O₂) と二酸化マンガン (M n O₂) の混合物からガス中蒸発法を用いた超微粒子、蛍光を発する金属 (Z n, M g, C d, G d, Y, I n, S i, A l, ランタノイド系など) を含む有機金属化合物を塗布焼成して有機成分を分解除去した微粒子金属などが適用できる。

具体的には、蛍光微粒子を溶媒へ分散した蛍光微粒子分散体を用いる。例えば、日本蛍光 (株) 社製のルミコール N K W 2 1 0 2 (グリーン)、同 2 1 0 3 (レッド)、同 2 1 0 8 (ブルー) などがある。また、シンロイヒ (株) 社製の S

W-12 (グリーン)、SW-13 (レッド)、SW-18 (ブルー) などがある。このような蛍光微粒子を用いると、紫外線を照射した際に熱接着層が蛍光発光して、特異な背面を有するホログラム像が得られ、また、その発光の有無で偽造品かを判定できるので偽造防止性が向上できる。

【0042】

(樹脂ビーズ顔料) 樹脂ビーズ顔料としては、顔料の微粉末を合成樹脂中に分散したものを粒状に成形したもので、ビーズ顔料の材質として、例えば、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaCO_3 、キナクリドン等の通常の顔料の微粉末を用い、該微粉末表面をポリウレタン、アクリル、エポキシ、ポリエステル、ナイロン、フッ素樹脂、塩化ビニル樹脂等の弾力性のある樹脂、又はこれに、必要に応じて可塑剤、安定剤、界面活性剤等を加えたもので覆ったもの、或いは該顔料微粉末を該弾力性樹脂中に分散させたものが挙げられる。また、ビーズ顔料の色は、所望に応じて任意に選択すればよく、例えば、無色透明なビーズ顔料を用いたパール調、二色以上のビーズ顔料を組み合わせた多色などとすることもできる。

【0043】

熱接着層 17 の形成は、上記の熱接着性の合成樹脂とフィラーとを、溶媒へ分散または溶解して、ロールコート、リバーロールコート、グラビアコート、グラビアリバーコート、コンマコート、バーコート、ワイヤーバーコート、ロッドコート、キスコート、ナイフコート、ダイコート、フローコート、ディップコート、スプレーコートなどのコーティング方法で塗布し、乾燥および/または硬化させて、熱接着層 17 を形成させればよい。接着層 17 の厚さは、通常は 0.5 ~ 20 μm 程度、好ましくは 1 ~ 10 μm である。この範囲未満の厚さでは、被転写体との接着が十分でなく、この範囲を超える厚さは、箔切れ性が悪く、また、転写する際の加熱温度を高めねばならない。

【0044】

また、転写時の箔切れが容易、かつ良好であるためには、熱接着層 17 の 25℃における破断点伸度が 0.5 ~ 15% であるようにする。この範囲を外れる場合には箔切れは不十分となり、ホログラムの転写が困難となる。好ましい破断点伸度は、1 ~ 10% である。好ましい破断点伸度とするための 1 つの方法として

、熱接着性の合成樹脂へフィラーを添加して調整する方法があげられる。その含有量は、熱接着性の合成樹脂 1 0 0 質量部に対して、フィラー 2 0 ～ 5 0 0 質量部程度、好ましくは 2 0 ～ 2 0 0 質量部である。

【 0 0 4 5 】

(剥離層) 剥離層 1 9 としては、例えば、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系及びメタアクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、シリコーン樹脂、塩化ゴム、カゼイン、各種界面活性剤、金属酸化物等の中、1 種若しくは 2 種以上を混合したものが用いられる。特に、剥離層は基材と転写層との間の剥離力が $1 \sim 5 \text{ g} / 2.54 \text{ mm}$ 巾 (90° 剥離) になるように、その材質等を適宜選択して形成するのが好ましい。この剥離層 1 9 はインキ化し、塗布等の公知の方法によって基材の表面に形成することができ、その厚みは剥離力、箔切れ等を考慮すると $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。また、該剥離層 1 9 は、被転写体へ転写された後は最表面へ露出するので、流通や使用中は体積ホログラム層の保護層としても機能する。この場合には、剥離保護層と呼ぶこともある。

【 0 0 4 6 】

(剥離紙) 剥離紙 1 0 1 H、1 0 2 H、及び、剥離紙 1 0 2 H H は、当業者が、所謂セパ紙 (セパレート紙、剥離紙とも呼ばれる) と呼ぶ、上質紙・コート紙・含浸紙・プラスチックフィルムなどの基材の片面に離型層を有している。本発明に使用する剥離紙の基材としては、表面平滑性、耐熱性などからポリエチレンテレフタレートが好適で、表面離型処理 P E T フィルムともいう。該プラスチックフィルムの厚さは、特に制限はないが、通常、 $6 \sim 250 \mu\text{m}$ 程度、 $12 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度が好適である。この範囲未満であると、薄くて機械的強度が不足し、切断したり、シワが発生したりする。一方、この範囲以上では、強度が過剰でありコストもかかる。

【 0 0 4 7 】

(離型層) 該離型層としては、離型性を有する材料であれば、特に限定されないが、例えば、シリコーン樹脂、有機樹脂変性シリコーン樹脂、フッ素樹脂、アミノアルキド樹脂、ポリエステル樹脂などがある。これらの樹脂は、エマルジョ

ン型、溶剤型又は無溶剤型のいずれもが使用できる。

(剥離紙の離型層の厚さ) 該離型層の厚さは、特に制限はないが、通常、0. 0 1 ~ 3 μ m程度、0. 0 5 ~ 1 μ mが好適である。この厚みが0. 0 1 μ m未満であると、基材フィルムの被覆が十分でなく、剥離不良が発生する。一方、厚みが3 μ mより厚いと、未反応物や低分子のシリコンの絶対量が増え、低分子シリコンの移行やブロッキングの原因となる。離形層の剥離力は、粘着剤テープに対し、1 ~ 2 0 0 0 mN / c m程度、さらに1 0 0 ~ 1 0 0 0 mN / c mであることが好ましい。離形層の剥離力が1 mN / c m未満の場合は、粘着シートや被粘着材との剥離力が弱く、剥がれたり部分的に浮いたりする。また、2 0 0 0 mN / c mより大きい場合は、離形層の剥離力が強く、剥離しにくい。安定した離形性や加工性の点で、ポリジメチルシロキサンを主成分とする付加及び／又は重縮合型の剥離紙用硬化型シリコン樹脂が好ましい。

【0 0 4 8】

(剥離紙の離型層の形成) 離形層は、離形層成分を分散および／または溶解した塗液を、基材フィルムの片面に塗布し、加熱乾燥および／または硬化させて形成する。該塗液の塗布方法としては、公知で任意の塗布法が適用でき、例えば、ロールコート、リバースロールコート、グラビアコート、グラビアリバースコート、コンマコート、バーコート、ワイヤーバーコート、ロッドコート、キスコート、ナイフコート、ダイコート、フローコート、ディップコート、スプレーコートなどである。また、離形層は、必要に応じて、基材フィルムの少なくとも片面の、全面または一部に形成すれば良い。

【0 0 4 9】

図3は、本発明のホログラム転写箔を用いた転写例を示す説明図である。

(転写) 本発明のホログラム転写箔を用いて転写を行う場合、図3に示すようにホログラムを付与しようとする被転写体の表面に、本発明のホログラム転写箔を該転写箔の熱接着層17が接するように重ね合せ、ホログラムを付与しようとする部分の、転写箔の基材側よりスタンプ(転写型)で加熱・加圧して、所望部分の熱接着層を熔融接着させ、しかる後に転写箔を剥離すると、体積ホログラム層15及び熱接着剤層17が破断して、所望部分の転写層のみが転写されて、被

転写物表面にホログラムを付与することができる。体積ホログラム層 15 及び熱接着剤層 17 が容易に破断することが重要で、本発明では、破断のし易さを破断伸度で表わした。

【0050】

(剥離層) さらに、本発明においては、上記剥離層 19 と体積ホログラム層 15 との間、体積ホログラム層 15 と熱接着剤層 17 との間のいずれかもしくは双方にバリア層 (図示せず) を設けることもできる。本発明の製造手段に使用する感光材料や剥離層ならびに熱接着層 (ヒートシール層) の組み合わせによっては、経時的に体積ホログラム層 15 から他の層への低分子量成分の移行が起こり、これに起因して記録されたホログラムのピーク波長が青側 (短波長側) に移行したり、剥離層等にこれが移行した場合にはその剥離性を変化させたりする場合がある。上記のようなバリア層を設けることによって、これらの阻害要因を解消することができる。

【0051】

また、必要に応じて、体積ホログラム層 15 と接着層 17 との接着性を向上させるために設けるプライマ層 16 は、例えば、ポリウレタン、ポリエステル、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、エチレンと酢酸ビニル或いはアクリル酸などとの共重合体、エポキシ樹脂などが適用できる。

【0052】

これらの樹脂を、適宜溶剤に溶解または分散して塗布液とし、公知のコーティング法で塗布し乾燥してプライマ層 16 とする。また、樹脂にモノマー、オリゴマー、プレポリマーなどと、反応開始剤、硬化剤、架橋剤などを適宜組み合わせたり、あるいは、主剤と硬化剤とを組み合わせ、塗布し乾燥して、乾燥または乾燥した後のエージング処理によって反応させて、形成しても良い。該プライマ層 13 の厚さは、0.05 ~ 10 μm 程度、好ましくは 0.1 ~ 5 μm である。

【0053】

(バリア層) バリア層として用いる材料としては、そのバリア性を発現する材料であれば、特に制限はないが、通常、透明性有機樹脂材料を用いることによってその目的を達成することができる。無溶剤系の3官能以上、好ましくは6官能以上の、紫外線や電子線等の電離放射線に反応する電離放射線硬化性エポキシ変性アクリレート樹脂、ウレタン変性アクリレート樹脂、アクリル変性ポリエステル樹脂等を用いることが好ましく、特に、ウレタン変性アクリレート樹脂がそのバリア性の高さから、更に好ましい。

【0054】

また、これらの電離放射線硬化性樹脂としては、そのコーティング適性、最終的に得られるバリア層の硬度等を考慮すると、その分子量は500～2000の範囲のものが好ましい。また、バリア層のコーティングは基本的に無溶剤系であるため、体積ホログラム層15、剥離層19、熱接着層17のどの層にも積層形成することができる。

【0055】

(製造方法) 次に、本発明の体積ホログラム転写箔の、製造方法について説明する。本発明のホログラム転写箔の好ましい製造方法は、体積ホログラム層15を有する第1フィルム、熱接着層17を有する第2フィルム、及び剥離層19を有する第3フィルム、をそれぞれ独立の工程によって別々に用意し、後の工程において用途に応じて、これらを組み合わせて積層すればよい。

【0056】

具体的には、まず、体積ホログラム層15を有する第1フィルム、熱接着層17を有する第2フィルム、および剥離層19を有する第3フィルムをそれぞれ独立の工程によって別々に用意する。続いて、第1フィルムの体積ホログラム層15にホログラム画像を形成したのち、第2フィルム、必要に応じて第3フィルムを積層していけばよい。ここで、第1ないし第3フィルムの積層は、ドライプロセスによって行うことができ、溶剤を使用する必要がないので、簡易な設備で、温和な条件で積層することができるので、工程上有利である。

【0057】

さらに、本発明においては、ホログラム層15と剥離層19とを有するフィル

ムと、熱接着層 1 7 を有するフィルムをそれぞれ独立の工程によって用意する方法、ならびに、体積ホログラム層 1 5 と熱接着層 1 7 とを有するフィルムと、剥離層 1 9 を有するフィルムをそれぞれ独立の工程によって用意する方法をも包含する。さらにまた、本発明の製造方法においては、上記第 1 フィルムの体積ホログラム層 1 5 に体積型ホログラムを記録したのち、第 3 フィルムを積層し、現像処理し、次いでこれに第 2 フィルムを積層する方法を包含する。

【 0 0 5 8 】

図 4 は、本発明の製造に用いる第 1 フィルム、第 2 フィルム、第 3 フィルムの断面図である。

図 4 では、層構成を判りやすくするため、即ち、上から図 4 (A) が第 3 フィルム、図 4 (B) が第 1 フィルム、図 4 (C) が第 2 フィルムである。そして、フィルム間に基材又は剥離紙がある場合には、それを剥離して、露出した層面同志を積層して行く。積層方法は、一般的には加熱又は非加熱の 2 本のロール間を通過させるか、又は加熱又は非加熱の板に挟んで加圧する、簡便なドライプロセス方法で、積層（ラミネート）すればよい。

【 0 0 5 9 】

図 4 (B) に図示する第 1 フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート（P E T と略す）等の基材 1 0 1 K に体積ホログラム層 1 5 を形成し、さらに剥離紙 1 0 1 H としての剥離性 P E T を積層したもの（基材 1 0 1 K / 体積ホログラム層 1 5 / 剥離紙 1 0 1 H）である。この場合、体積ホログラム層 1 5 の粘着力は弱いので、剥離紙 1 0 1 H との替わりに基材 1 0 1 K を用いて、第 1 フィルム（基材 1 0 1 K / 体積ホログラム層 1 5 / 基材 1 0 1 K）としてもよい。また、体積ホログラムを記録する際に、レーザ光を照射する側の P E T には、延伸配向が少なく複屈折率の小さい、光学用の P E T が好適である。

さらに、図 4 (C) に図示する第 2 フィルムとしては、剥離紙 1 0 2 H H としての剥離性 P E T 上に、熱接着層 1 7 を形成し、該熱接着層 1 7 上に、剥離紙 1 0 2 H としての剥離性 P E T を形成したもの（剥離紙 1 0 2 H H / 熱接着層 1 7 / 剥離紙 1 0 2 H）である。この場合、熱接着層 1 7 は常温での粘着性はないので、どちらか一方の剥離紙はなくともよい。

さらにまた、図4（A）に図示する第3フィルムとしては、PET等の基材103K上に、剥離層19を形成したもの（基材103K／剥離層19）である。

【0060】

上記の第1～第3フィルムを用いて体積ホログラム型のホログラム転写箔を製造する。まず、第1フィルムの体積ホログラム層15に所定のホログラム画像を記録（露光）したのち、剥離紙101Hを剥離し除去して、第3フィルムの剥離層19を第1フィルムのホログラム層に対向するようにして、加熱下（たとえば、100～180℃）で積層する。

次いで、これを現像処理ラインに導入して、所定の加熱処理およびUV処理を施して記録画像を固定する。さらに、体積ホログラム層15に積層された基材101Kを剥離し除去して、体積ホログラム層15を露出して、第2フィルムの熱接着層17をホログラム画像に対向するように加熱下（たとえば、100～180℃）で積層することによって、基材103K／剥離層19／体積ホログラム層15／熱接着層17／剥離紙102Hの層構成が得られる。該構成体から剥離紙102Hを剥離することによって、図2に図示する転写箔を得ることができる。また、用途によっては、第3フィルムを用いずに、基材101K／体積ホログラム層15／熱接着層17／剥離紙102Hの層構成としてもよい。

【0061】

上記体積ホログラム転写箔を、被転写体へ転写する方法は前述した通りである。被転写体である物品としては、特に限定されるものではなく、例えばプラスチックカード、携帯電話、金券、日用品、またはCD-ROMなどの本体或いは包装や梱包体などに適用できる。

【0062】

なお、本発明においては、第1ないし第3フィルムの各フィルムの層間接着力を制御する方法も包含する。すなわち、上記の転写箔の層構成において、剥離層19と基材103Kとの間の層間接着力Aと、剥離層19と体積ホログラム層15との間の層間接着力Bと、体積ホログラム層15と熱接着層17との間の層間接着力Cの、相対関係ならびにBの値が、下記の関係を満たすことが望ましい。

【0 0 6 3】

層間接着力： C、 $B > A$

B 値： $600 \text{ gf} / 2.54 \text{ mm}$ 幅

また、本発明の好ましい態様においては、剥離層が、分子量 2 0 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 程度のアクリル系樹脂単独、または該アクリル系樹脂と分子量 8 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂とからなり、さらに添加剤として分子量 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 のポリエステル樹脂が 1 ~ 5 質量%含有する組成物からなることが特に好ましい。

【0 0 6 4】

また、第 2 フィルムは、剥離紙 1 0 2 H H、接着層 1 7、剥離紙 1 0 2 H からなり、両側が剥離層からなっている。前述したように、第 2 フィルムから一方の剥離紙を剥がす際に、両側の剥離紙の剥離力が同じでは、一方のみがスムーズに剥がれない。このために剥離紙 1 0 2 H H と剥離紙 1 0 2 H との剥離力に差を付けておく。該剥離力の差は、剥離紙の基材に塗布されている離型層を変えればよい。又は、当業者が強剥離タイプ、中剥離タイプ、弱剥離タイプ、再剥離タイプなどと呼ぶ種々のグレードの剥離紙が市販されており、これらのなかから適宜選択してもよい。

【0 0 6 5】

(体積ホログラム層の破断点伸度の測定方法) 本発明における体積ホログラム層 1 5 の 2 5 °C、及び 1 2 0 °C における破断点伸度の測定方法は、それぞれ下記の測定機器、測定条件を用い、応力 (S t r e s s) - 伸度 (S t r a i n) 曲線 (S - S 曲線) を自記録させ、この曲線から求めた破断伸度である。

測定サンプル (試験片) は、基材上に測定を目的とする材料を塗布し、必要に応じて乾燥又は処理をした後に、基材から剥がし、幅 5 ~ 1.0 mm、長さ 2 0 ~ 5 0 mm のフィルム状試験片とする。該試験片の厚さは、取り扱い易さの点から 2 0 ~ 1 0 0 μm とするのがよい。なお、基材表面を離型処理しておく、フィルム状試験片の剥離が容易である。

(1) 2 5 °C の破断点伸度

・測定機器：I N S T R O N 万能試験機 (M E R L I N 社製、商品名)

- ・引張速度：2 mm/min

(2) 120℃の破断点伸度

- ・測定機器：固体粘弾性アナライザーRSA-2 (Rheometrics社製)
- ・測定治具 (アタッチメント)：フィルム引張り用
- ・測定モード：Strain Rate Sweep
- ・引張り速度： 3.5×10^{-4} / sec

【0066】

(熱接着層の破断点伸度の測定方法) 本発明における熱接着層の破断点伸度の測定方法は、熱接着剤を、表面離型処理PET上に乾燥後20 μ mの膜厚に塗布し、JIS-K-7127に準じた下記測定方法で破断伸度を測定した。

(測定方法) 測定装置としてMERLIN社製、万能試験機INSTRONを用いて、幅25 mm×長さ50 mmの測定サンプルで、雰囲気25℃、引っ張り速度2 mm/minの測定条件で測定する。

【0067】

(箔の熱転写性の評価) 得られた体積ホログラム転写箔から表面離型処理PETフィルムを剥がし、ポリ塩化ビニール製のカードへ、温度140℃、圧力3 MPa、0.8秒の条件で熱転写して、箔切れ性、バリの発生などの被転写物への転写性を観察した。

【0068】

【実施例】

(実施例1)

「材料の準備」

ホログラム形成層を有する第一フィルム (PETフィルム/体積型ホログラム形成材料/表面離型処理PETフィルム)、剥離層を有する第三フィルム (剥離層/PETフィルム)、および微粒子を添加した感熱性接着剤層を有する第二フィルム (感熱性接着剤/表面離型性PETフィルム) をそれぞれ独立の工程によって別々に用意した。

第一フィルムはPETフィルム (ルミラーT60 (50 μ m) ; 東レ社製) 上に下記の感光性材料組成物を乾燥膜厚10 μ mになるように塗布し、表面離型処

理 P E T フィルム（トーセロ社製、S P - P E T（ $38\mu\text{m}$ ））をラミネートして作製した。

感光性材料組成物

- ・ポリメチルメタクリレート系樹脂（分子量 2 0 0 , 0 0 0） 5 0 0 質量部
- ・ 3 , 9 - ジエチル - 3' - カルボキシルメチル - 2 , 2' - チアカルボキシ
アニン沃素塩 5 質量部
- ・ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート 6 0 質量部
- ・ 2 , 2' - ビス [4 - (アクリロキシジエトキシ) フェニル] プロパン
8 0 0 質量部
- ・ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル 8 0 0 質量部

第三フィルムは P E T フィルム（ルミラー T 6 0（ $50\mu\text{m}$ ）；東レ社製）上に下記の剥離層組成物を乾燥膜厚 $2\mu\text{m}$ になるように塗布して作製した。

剥離層組成物

- ・ポリメチルメタクリレート樹脂（ $M_w = 35000$ ） 9 7 質量部
- ・ポリエチレンワックス（ $M_w = 10000$ ） 3 質量部
- ・ポリエステル（ $M_w = 1500$ ） 0 . 3 質量部
- ・メチルエチルケトン 2 0 0 質量部
- ・トルエン 2 0 0 質量部

第二フィルムは表面離型処理 P E T フィルム（S P - P E T（ $50\mu\text{m}$ ）；トーセロ社製）上に、下記の感熱性接着剤組成物を乾燥後膜厚 $3\mu\text{m}$ になるように塗布して作製した。

熱接着層組成物

- ・感熱性接着剤（A - 9 2 8；大日本インキ化学工業社製） 1 0 0 質量部
- ・シリカ微粒子（平均粒径 50nm ） 2 0 質量部
- ・トルエン 6 0 0 質量部
- ・メチルエチルケトン 1 0 0 質量部

「ホログラム記録・剥離性表面保護層の積層」

まず、 514nm の波長を持つレーザー光を用いてリップマンホログラムを記録し、 100°C 1 0 分加熱した第一フィルムの片面の表面離型処理 P E T フィルム

ムを剥がし、剥がした面に第三フィルムの表面保護層面を 8 0 °C にてラミネートした。これにより P E T フィルム／剥離層／体積ホログラム／P E T フィルムからなる積層体を得た。

「感熱性接着剤層の積層」

次にホログラム層を高圧水銀灯にて 2 5 0 0 m J / c m² を照射による定着処理した後、感材に接する P E T フィルムを剥がし、剥がした面に第二フィルムの感熱性接着剤面を 1 3 0 °C にてラミネートした。これにより P E T フィルム／剥離性表面保護層／体積ホログラム／微粒子を含んだ感熱性接着剤／表面離型処理 P E T フィルムからなる本発明の体積ホログラム型の積層体を得た。

該実施例 1 の体積ホログラム層の破断点伸度は、2 5 °C では 6 %、1 2 0 °C では 1 3 % であった。また、熱接着層の接着剤の 2 5 °C における破断伸度は 6 . 4 % であった。また、転写性は、箔切れは非常に良好であった。また、ホログラム像も明るく、非常に観察しやすい転写箔が得られた。

【 0 0 6 9 】

（比較例 1）

「材料の準備」

第二フィルム（感熱性接着層）以外のフィルムは実施例 1 で使用した材料を使用する。

第二フィルムとして表面離型処理 P E T フィルム（S P - P E T（5 0 μ m）；トーセロ社製）上に、下記の感熱性接着剤組成物を乾燥膜厚 3 μ m になるように塗布して作製した。

感熱性接着剤組成物

- ・感熱性接着剤（A - 9 2 8；大日本インキ化学工業社製） 1 0 0 質量部
- ・トルエン 6 0 0 質量部

「ホログラム転写箔の作製」

実施例 1 と同様の方法により、P E T フィルム／剥離性表面保護層／体積ホログラム／微粒子を含まない感熱性接着剤／表面離型処理 P E T フィルムからなる本発明の体積ホログラム型の積層体を得た。

該比較例 1 の体積ホログラム転写箔は、その熱接着層の接着剤の 2 5 °C におけ

る破断伸度は 2 0 % 以上であった。また、転写性は、感熱性接着剤の伸びのため、箔切れ性が悪くバリが発生して、被転写物に良好に転写することができなかった。

【 0 0 7 0 】

(実施例 2)

シリカ微粒子の代わりに、蛍光微粒子として、平均粒径 1 0 μ m のルミノバ G - 3 0 0 F (根本特殊化学社製、蛍光性顔料商品名) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして体積ホログラム転写箔を得た。該体積ホログラム転写箔は、その熱接着層の接着剤の 2 5 $^{\circ}$ C における破断伸度は 1 3 . 5 % であった。また、転写性は、箔切れは非常に良好であった。また、ホログラム像も明るく、非常に観察しやすい転写箔が得られた。

【 0 0 7 1 】

(実施例 3)

シリカ微粒子 2 0 質量部の代わりに、樹脂ビーズ顔料として、ビーズ顔料 (大日精化工業製：最頻出粒径 2 3 μ m のウレタン弾性ビーズ) を、5 0 質量部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして体積ホログラム転写箔を得た。該体積ホログラム転写箔は、その熱接着層の接着剤の 2 5 $^{\circ}$ C における破断伸度は 5 . 4 % であった。また、転写性は、箔切れは非常に良好であった。また、ホログラム像も明るく、非常に観察しやすい転写箔が得られた。

【 0 0 7 2 】

(実施例 4)

シリカ微粒子の添加量を 2 0 0 質量部用いた以外は、実施例 1 と同様にして体積ホログラム転写箔を得た。該体積ホログラム転写箔は、その熱接着層の接着剤の 2 5 $^{\circ}$ C における破断伸度は 3 . 2 % であった。また、転写性は、箔切れは非常に良好であった。また、ホログラム像も明るく、非常に観察しやすい転写箔が得られた。

【 0 0 7 3 】

【発明の効果】

以上に説明したように、本発明によれば、体積ホログラム層及び熱接着層の破

断点伸度を特定の数値に限定し、また、そのために、することで、箔切れが容易且つ良好であり、体積型ホログラムであっても、被転写物へ容易に転写することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の 1 実施例を示す転写箔の断面図である。

【図 2】 本発明の他の 1 実施例を示す転写箔の断面図である。

【図 3】 本発明のホログラム転写箔を用いた転写例を示す説明図である。

【図 4】 本発明の製造に用いる第 1 フィルム、第 2 フィルム、第 3 フィルムの断面図である。

【符号の説明】

1 5 体積ホログラム層

1 6 プライマ層

1 7 熱接着層

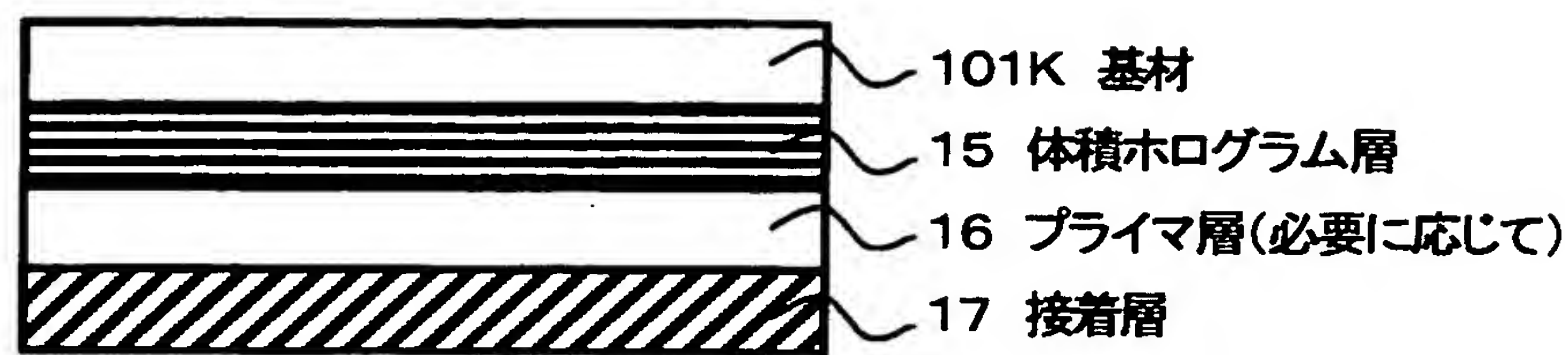
1 9 剥離層

1 0 1 K 基材

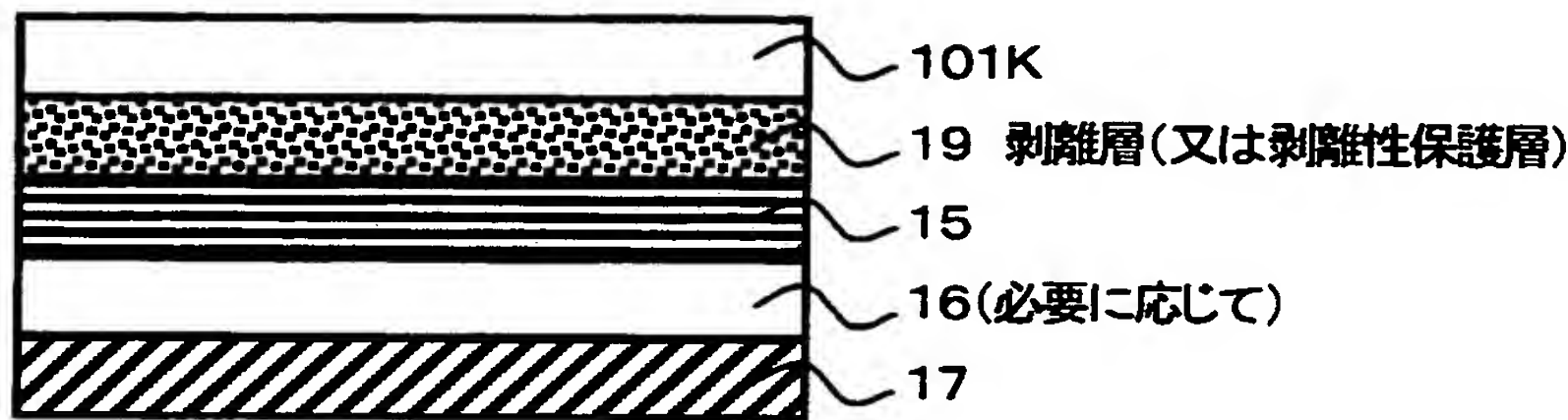
1 0 1 H、1 0 2 H、1 0 3 H 剥離紙

【書類名】 図面

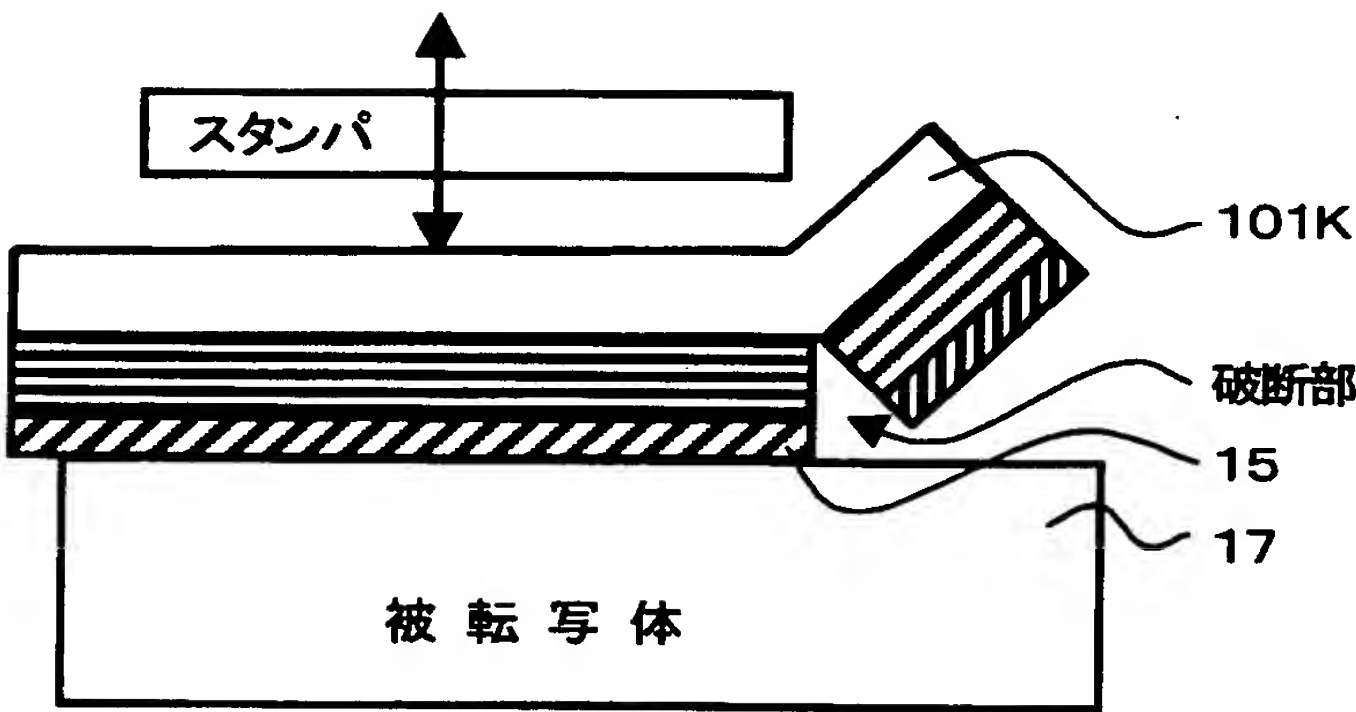
【図 1】



【図 2】

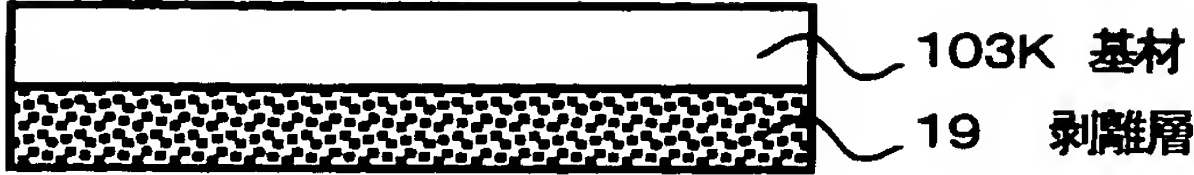


【図 3】

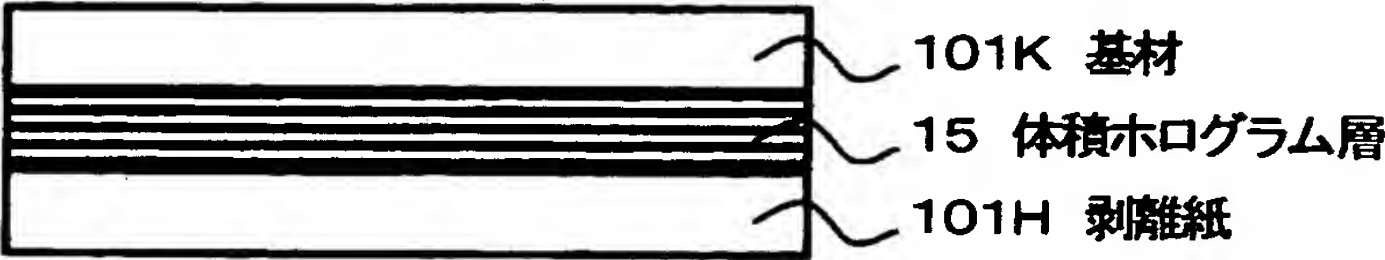


【図 4】

(A) 第3フィルム



(B) 第1フィルム



(C) 第2フィルム



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

ホログラム像の明るさを保ったまま、良好な箔切れ性を持たせて、被転写体へ容易に転写することのできる体積ホログラム転写箔、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】

体積ホログラム層の 2 5℃における破断点伸度が 0. 5 ～ 1 5 %、及び 1 2 0℃における破断点伸度が 0. 5 ～ 3 0 %であり、かつ、熱接着層の 2 5℃における破断点伸度が 0. 5 ～ 1 5 %であり、また、熱接着層が熱接着性の合成樹脂と有機微粒子及び／又は無機微粒子からなる、基材、体積ホログラム層、熱接着層とが順次積層された体積ホログラム転写箔、及びその製造方法を特徴とする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 1 7 4 3 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 9 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

氏 名

大日本印刷株式会社